

---

一般セッション(口頭講演)| 新規イメージング

## [NI] 新規イメージング Novel Imaging

2018年6月20日(水) 15:40 ~ 16:40 大ホール (けやき会館 一階)

---

### [NI-02] 金属調光沢を発現する水溶性3-メトキシチオフエン重合体塗布膜の 作成と物性

#### Preparation and Characterization of Solution-Cast Metal-Like Lustrous Films of Water-Soluble 3-Methoxythiophene Oligomers

\*立木 美奈子<sup>1</sup>、田川 麗央<sup>1</sup>、星野 勝義<sup>1</sup> (1. 千葉大学)

\*Minako Tachiki<sup>1</sup>, Reo Tagawa<sup>1</sup>, Katsuyoshi Hoshino<sup>1</sup> (1. Chiba University)

本研究グループは数年前に、(1)有機物だけから構成され、(2)さまざまな有機溶媒に可溶であり、(3)その溶液をガラスやプラスチック等の基板上に塗布し乾燥させるだけで均一塗布膜を形成可能、という特長を合わせ持つ世界初の金属調光沢発現物質を開発した。この物質は3-メトキシチオフエンを酸化重合することで得られる重合体であった。本研究では、その重合方法を検討する過程で、水溶性の重合体が見出され、これにより、金色調光沢を発現する水溶性インクとしての応用の期待が高まった。本発表では、この水溶性重合体の塗布膜に関して種々の物性検討を行ったのでその結果について報告する。

# 金属調光沢を発現する 水溶性 3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の作成と物性

立木 美奈子\*, 田川 麗央\*, 星野 勝義\*

\*千葉大学大学院 工学研究院物質科学コース

## Preparation and Characterization of Solution-Cast Metal-Like Lustrous Films of Water-Soluble 3-Methoxythiophene Oligomers

Minako Tachiki\*, Reo Tagawa\*, and Katsuyoshi Hoshino\*

\* Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Chiba University

Water-soluble Cl<sup>-</sup>-doped oligo(3-methoxythiophene)s were prepared by the chemical oxidative polymerization of 3-methoxythiophene using FeCl<sub>3</sub> and FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O under a specific condition. The aqueous solutions of the former and the latter oligomers were applied on a glass plate to provide gold-like and bronze-like lustrous films, respectively. The specular reflection spectra of the gold-like and bronze-like films revealed their high reflection characteristics compared with that of a hydrophobic ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-doped gold-like film previously reported by us. The cause of the higher reflection was investigated by the X-ray diffraction measurements and it was suggested that the amount of the lamellar crystallites formed by the oligomer was a key to the development of the light reflection.

### 1. 諸言

金、銀および銅に代表される金属色は、“優秀”、“高級”、“希少”等の付加価値を付与するため、特別な色として認識されており、例えばメダル、トロフィー、自動車等の塗装に利用されている。また、金属色の光沢は独特であり、その複写が困難であることを利用し、紙幣や金券の偽造防止コーティング材としても使用されている。さらに、太陽光をよく反射し遮蔽することから、ビルや自動車の室内冷房費削減のためのエコロジーコーティング材として利用される可能性をもつ。

現在実用の金属色塗料は、樹脂の溶液中にアルミニウムフレーク微粉末と黄色などの塗料が分散しており、塗布したときにそのフレークが配向するために金属光沢が再現される。しかしながら、比重の大きな金属が含まれているために、塗料自体が重く、また分散安定性が極めて低いために溶液の持続的な攪拌が不可欠である。さらにこの分散不安定性により、フレーク配向の乱れや塗布むらなどが発生し、金属色の光沢の再現性低下を招く。そこで近年、非金属材料のみを用いることで金属調光沢を発現させる試みがなされてきた。化合物粉体が金色を呈する例として、ピロール系化合物<sup>1-6)</sup>が報告された。また、アズベンゼン誘導体<sup>7,8)</sup>の凝集物が金色調の光沢を発現する興味深い例も報告されている。しかしながら我々の知る限り、溶媒に可溶であり、かつ塗布製膜が可能な化合物の報告例はなかった。

このような背景の中、我々のグループが開発した 3-メトキシチオフェン(3MeOT)を酸化重合することで得られる重合体は、(1)有機物だけから構成され、(2)さまざまな有機溶媒に可溶であり、(3)その溶液をガラスやプラスチック等の基板に塗布し乾燥させるだけで均一塗布膜を与える、という特長を併せ持つ初の金属調光沢発現物質であった<sup>9-13)</sup>。これにより現在実用の金属色塗料の持つ問題点を解決できると考えられ、種々の用途への展開が期待されている。

さらに我々は、3MeOT 重合体の重合方法や塗布方法を検討してきた。例えば電気化学的手法により、金属光沢を持つ 3MeOT 重合体膜を得ることに成功した<sup>14-16)</sup>。また、溶媒を用いず、重合体粉体に物理的に力を加えても金色調光沢が発現することも報告した<sup>17)</sup>。

上記で報告された金色調光沢発現物質<sup>9-13)</sup>は、酸化剤として過塩素酸鉄(III)を用いて 3MeOT を化学酸化重合することで得られた、過塩素酸鉄イオンがドーブされた重合体であり、様々な有機溶媒に可溶である。しかし、塗布溶媒として望ましい水には不溶であった。本研究では、3MeOT 重合体の重合条件を検討する過程で、水溶性の重合体が見出され、水性塗布液の作成可能であることが判明した。そこで、その塗布膜の種々の物性測定を行ったのでその結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1. 3MeOT 重合体の合成

\* 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

\* 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba city, Chiba 263-8522, Japan

e-mail: k\_hoshino@faculty.chiba-jp

今回報告の水溶性重合体の合成手順は、我々のグループが初めて報告した有機溶媒可溶 3MeOT 重合体の場合と基本的に同じであり、相違点は、酸化剤として過塩素酸鉄 (III) の代わりに塩化鉄を用いる点である。まず窒素雰囲気下において、原料モノマーである 3MeOT のアセトニトリル溶液に、酸化剤として塩化鉄無水和物 (または塩化鉄 6 水和物) のアセトニトリル溶液を加え、2 時間攪拌した。その後、エタノールで洗浄した後、50°Cにおいて 1.5 時間の真空乾燥を施した。これにより、塩化物イオンがドーブされた 3MeOT 重合体の粉末が得られた。以下、酸化剤として塩化鉄無水和物を用いた場合に得られた 3MeOT 重合体を oligomer 1、塩化鉄 6 水和物の場合を oligomer 2 と略記する。

## 2.2. 3MeOT 重合体塗布膜の作製

Oligomer 1 (または oligomer 2) 4 mg を、水 2 mL に溶解させることで重量濃度 0.2wt% の塗布液を調製した。その塗布液を 15 mm×25 mm のガラス基板に 600  $\mu$ L 塗布し、室温下で 12 時間乾燥させることで塗布膜を得た。以下、oligomer 1 を用いて作製された塗布膜を film 1、oligomer 2 を用いて作成されたものを film 2 と記す。

また、比較として、我々が以前報告した有機溶媒可溶性 3MeOT 重合体の塗布膜を film 3 と記す。Film 3 は、既報<sup>9-13)</sup>の手順で作製された重合体 11 mg をニトロメタン 1.0 mL に溶解させることで重量濃度 1wt% の塗布液を調製し、それをガラス基板上に塗布・乾燥させることで作成された。

## 2.3. 塗布膜の物性評価

塗布膜の評価は、デジタルカメラ (Canon、EOS Kiss X8i) による外観画像撮影、分光測色計 (コニカミノルタ、CM-600d) を用いた色度および明度測定、正反射スペクトル測定 (日本分光、MSV-370)、レーザー顕微鏡 (KEYENCE、VK-9700) による表面性状 (粗さ) 測定によって行った。また、塗布膜中の重合体分子の配向は、Out-of-Plane 法の薄膜 X 線回折測定 (XRD) により検討した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. 塗布膜の外観

Film 1、film 2 および film 3 それぞれの外観を Fig. 1 に示す。Film 1 は金色調光沢を発現し、それに比べて film 2 はやや赤みがかっており、その光沢は銅色に近い。Film 3 は膜全体が一樣に金色調光沢を発現しているのに対して、film 1 および film 2 の中心付近には光沢のない暗いステイン領域が観察された。以降で説明する物性評価は、各塗布膜のステイン領域ではなく、光沢を発現している領域について行われた。

### 3.2. 塗布膜の色度および明度

Film 1 (●)、film 2 (▲) および film 3 (■) それぞれの色度および明度を Fig. 2 に示す。また、比較のため、金蒸着膜 (○) および銅蒸着膜 ( $\Delta$ ) の値も同時に示す。Film 1 の色度は  $(a^*, b^*) = (8, 36)$  であり、これらは金蒸着膜の色度  $(a^*, b^*) = (7, 37)$  および film 3 の色度  $(a^*, b^*) = (11, 37)$  に非常に近いことから、film 1 の色相は、金および film 3 に近いことが数値的に示された。一方、film 2 の色度は  $(a^*, b^*) = (23, 21)$  であり、これは金蒸着膜の色度よりも銅蒸着膜の色度  $(a^*, b^*) = (17, 25)$  に近いため、film 2 の色相は銅に近いことが示された。明度に関しては、塗布膜の明度はいずれも  $L^* = 35 \sim 45$  であるのに対し、金蒸着膜および銅蒸着膜の明度は  $L^* = 80 \sim 90$  であり、塗布膜の光沢色を金属と同等にするためにはさらなる工夫が必要であることがわかった。

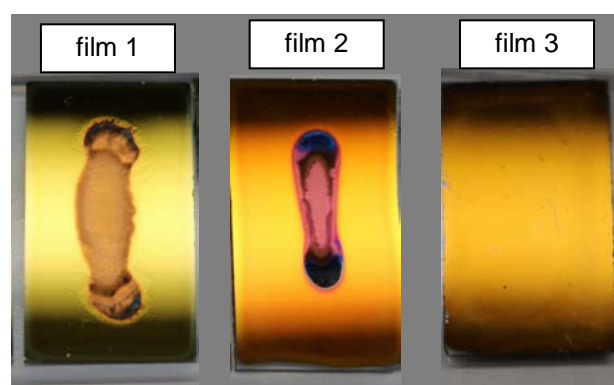


Fig. 1 Photographs of film 1 (left), film 2 (middle), and film 3 (right).

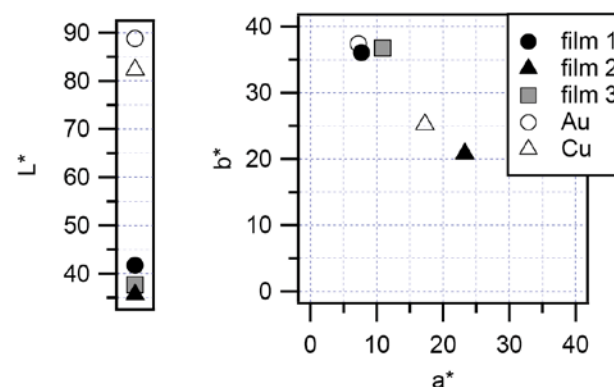


Fig. 2 The values of  $a^*$ ,  $b^*$ , and  $L^*$  for film 1 (●), film 2 (▲), and film 3 (■). Included for comparison are the values for evaporated metal gold (○) and evaporated metal copper films ( $\Delta$ ).

### 3.3. 塗布膜の正反射スペクトル

Film 1 (a)、film 2 (b) および film 3 (c) の正反射スペクトルを Fig. 3 の上図に示す。比較のため、金蒸着膜 (d) および銅蒸着膜 (e) のスペクトルも下図に示す。film 1 のスペクトル形は、緑色 (495-570 nm)、黄色 (570-590 nm)、オレンジ色 (590-620 nm)、および赤色 (620-750 nm) 領域の反射率が高く、紫色 (380-450 nm) 及び青色 (450-495 nm) 領域の反射率が低い。これは金蒸着膜の反射特性と同様である。これと同様の形のスペクトルを film 3 も示したが、film 3 の最大反射率 (18%) は film 1 のそれ (28%) よりも低い値であった。一方、film 2 の反射領域の波長は、金蒸着膜よりもむしろ銅蒸着膜のそれに近く、銅色調の光沢を帯びた色度をもつことがわかった。

反射率の最大値を比較すると、film 2 (34%) が最も高く、次いで film 1 (28%) であり、いずれも film 3 (18%) よりも高かった。なお、film 2 の最大反射率は、市販の金色折り紙の最大反射率とほぼ同等である。film 1 および film 2 の反射率の高さの要因を検討する目的で、レーザー顕微鏡を用いて膜表面の算術平均粗さを測定した。その結果、film 1、film 2 および film 3 の算術平均粗さは、それぞれ 0.029  $\mu\text{m}$ 、0.025  $\mu\text{m}$ 、0.017  $\mu\text{m}$  であり大きな差異は見られな

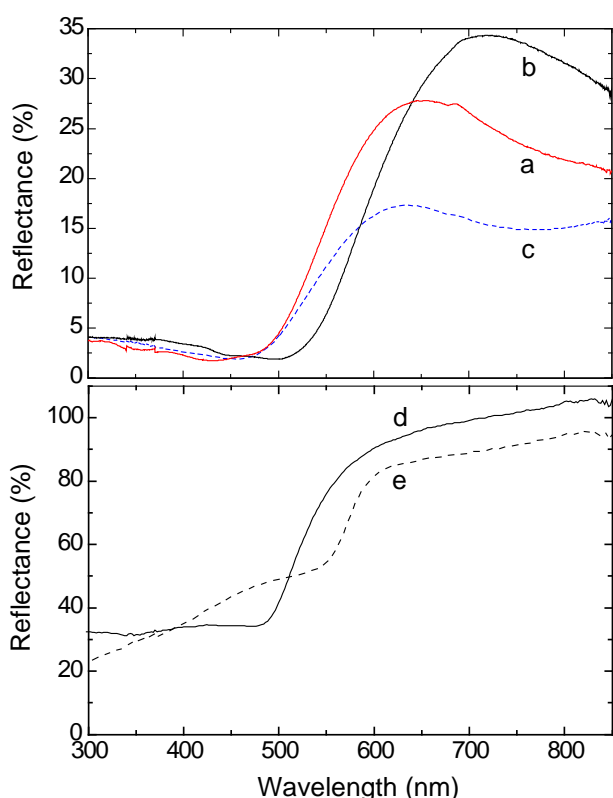


Fig. 3 Reflection spectra of film 1 (a), film 2 (b), and film 3 (c). Included for comparison are the spectra for the evaporated metal gold (d) and evaporated metal copper films (e).

った。このことは、膜表面の表面粗さの差異が反射率の差の原因ではないことを示すものである。そこで次に、膜中での分子配向の程度がその原因ではないかと考え、次節で XRD 測定を実施した。

### 3.4. 塗布膜中の分子の配向構造

塗布膜中の重合体分子の配向構造を検討するため、XRD 測定を行った。Fig. 4 に film 1 (a)、film 2 (b) および film 3 (c) の X 線回折スペクトルを示す。一般にポリ (3-アルキルチオフェン) の準結晶は、ラメラ結晶ドメインをアモルファスが取り囲む構造をとり、そのラメラ結晶は直方晶系であることが知られている。Film 3 (パターン c) のスペクトルは特徴的な 3 つのピークをもつ。そのピーク位置は  $2\theta = 7.84$ ,  $15.84$  及び  $25.11^\circ$  であり、このうち  $2\theta = 7.84$  及び  $15.84^\circ$  のピークはラメラ層状構造に由来する (100) および (200) 面からの反射に相当し、 $2\theta = 25.11^\circ$  のピークは重合体分子の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングに由来する (020) 面からの反射に相当する。すなわち、膜中には、重合体分子中のチオフェン環が基板に対して垂直に配向し、それが基板に対して平行にスタックしたエッジオンラメラ結晶と、チオフェン環を基板に対して平行に配向させ、それが基板に対して垂直にスタックしたフェイスオンラメラ結晶があること、そして前者のシグナルが圧倒的に大きいことから膜はほぼフェイスオンラメラから形成されることがわかる<sup>9-13</sup>。Film 1 (パターン a) および film 2 (パターン b) のスペクトルも特徴的な 3 つのピークを持ち、それらのピーク位置とピーク高さの大小関係は film 3 の場合とほぼ同様であった。よって、film 1 および film 2 のラメラ結晶内の重合体分子の配向は、film 3 と同様であるといえる。また、シグナルの大きさを比較すると、film 2 > film 1 > film 3 であり、この大小関係は、3.3 節で述べたピーク反射率の高さの大小関係と一致する。したがって、film 1 および film 2 の高いピーク反射率は、塗布膜中の重合体分子配向の規則正しさに由来していることが示唆された。

## 4. まとめ

酸化剤として塩化鉄無水和物 (または塩化鉄 6 水和物) を用いて 3MeOT を化学酸化重合することで、水に可溶性重合体を得られた。その水性塗布液を用いて作成された塗布膜は光沢を発現し、その色は金 (または銅) に近いことが、色度および正反射スペクトル形状から示された。この塗布膜のピーク正反射率は 28% (もしくは 34%) もの高い値を示し、前回報告の有機溶媒可溶 3MeOT 重合体<sup>9-13</sup>塗布膜の値 (18%) を大きく上回る結果となった。この高い正反射率の要因について検討するために、各塗布膜について XRD 測定をおこなったところ、塗布膜中の重合体分子配向の規則正しさに由来することが示唆された。

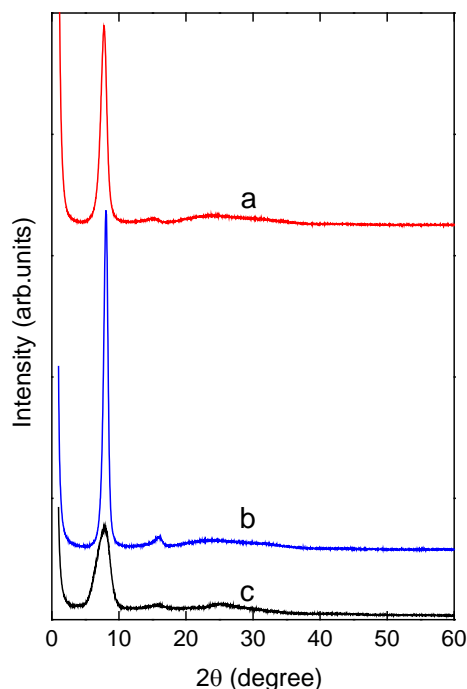


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of film 1 (a), film 2 (b), and film 3 (c).

## 5. 謝辞

本研究の一部は、平成 27 年度コニカミノルタ画像科学奨励賞の助成及び JSPS 科研費 JP17K06815 の助成を受けたものです。

## 参考文献

- 1) K. Ogura, R. Zhao, H. Yanai, K. Maeda, R. Tozawa, S. Matsumoto, M. Akazome: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2359–2370 (2002).
- 2) R. Zhao, M. Akazome, S. Matsumoto, K. Ogura: *Tetrahedron*, **58**, 10225–10231 (2002).
- 3) R. Zhao, S. Matsumoto, M. Akazome, K. Ogura: *Tetrahedron*, **58**, 10233–10241 (2002).
- 4) K. Ogura, R. Zhao, M. Jiang, M. Akazome, S. Matsumoto, K. Yamaguchi: *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3595–3598 (2003).
- 5) K. Ogura, R. Zhao, T. Mizuoka, M. Akazome, S. Matsumoto: *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 3845–3850 (2003).
- 6) K. Ogura, K. Ooshima, M. Akazome, S. Matsumoto: *Tetrahedron*, **62**, 2484–2491 (2006).
- 7) A. Matsumoto, M. Kawaharazuka, Y. Takahashi, N. Yoshino, T. Kawai, Y. Kondo: *Y. J. Oleo Sci.*, **59**, 151–156 (2010).
- 8) Y. Kondo, A. Matsumoto, K. Fukuyasu, K. Nakajima, Y. Takahashi: *Langmuir*, **30**, 4422–4426 (2014).
- 9) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino: *RSC Adv.*, **4**, 24053–24058 (2014).

- 10) R. Tagawa, T. Itoh, H. Masu, K. Hoshino: 85th JSCM Anniversary Conference, Proceedings pp.29–32, October 24–25, 2013, Tokyo, Japan.
- 11) T. Mitogawa, M. Kobayashi, K. Hoshino: Joint Workshop on Chirality in Chiba University and Soft Molecule Activation, March 17, 2016, Chiba University, Chiba, Japan.
- 12) K. Saito, K. Hoshino: 1st TDU-CU Joint Meeting on Imaging Science and Technology, Proceedings pp.41–42, February 26–29, 2016, Chulalongkon University, Bangkok, Thailand.
- 13) 星野 勝義: 色材協会誌, **88**, 101 - 105 (2015).
- 14) T. Tokuda, D. Takamura, K. Hoshino: 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Proceedings s07-029, October 4–9, 2015, Taipei, Taiwan
- 15) T. Tokuda and K. Hoshino, *Polym J.*, **48**, 1141–1149 (2016).
- 16) 高村 檀, 徳田 琢也, 星野 勝義: 日本画像学会誌, **55**, 519–526 (2016).
- 17) T. Mitogawa, K. Hoshino: Imaging Conference JAPAN 2016 Fall Meeting, Proceedings pp. 65–68, November 17–18, 2016, Kyoto, Japan.